

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029166 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008375
- (22) 国際出願日: 2003年7月1日 (01.07.2003)
- (23) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|-------------------------|----|
| 特願2002-279393 | 2002年9月25日 (25.09.2002) | JP |
| 特願2002-282840 | 2002年9月27日 (27.09.2002) | JP |
| 特願2002-282841 | 2002年9月27日 (27.09.2002) | JP |
| 特願2002-285487 | 2002年9月30日 (30.09.2002) | JP |
| 特願2002-285488 | 2002年9月30日 (30.09.2002) | JP |
| 特願2002-287255 | 2002年9月30日 (30.09.2002) | JP |

宮市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社
社内 Shizuoka (JP). 小澤 幸 (OZAWA, Takashi) [JP/JP];
〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 200番地 富士
写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 青野 俊明
(AONO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮
市 大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内
Shizuoka (JP). 矢吹 嘉治 (YABUKI, Yoshiharu) [JP/JP];
〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 210番地 富士
写真フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 茅野 智裕
(CHINO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南
足柄市中沼 210番地 富士写真フイルム株式会社
内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-
6028 東京都 港区 赤坂一丁目1番3号 アーク森
ビル 28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写
真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市中沼 210番
地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田口 敏樹
(TAGUCHI, Toshiki) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(続葉有)

(54) Title: INKJET RECORDING BLACK INK AND METHOD OF INKJET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用ブラックインク及びインクジェット記録方法

(57) Abstract: An inkjet recording black ink that even after aging, exhibits excellent discharge stability and is excellent in weatherability. In particular, an inkjet recording black ink comprising a water base medium containing a dye whose λ_{max} of absorption spectrum in an aqueous solution is in the range of 500 to 700 nm and whose normalized half-value width is 100 nm or greater. Further addition of a dye whose λ_{max} is in the range of 350 to 500 nm to the above dye enables obtaining a water base ink that excels in weatherability, etc.

(57) 要約:

本発明の目的は、インクを経時させた後も、吐出安定性に優れ、しかも耐候性にも優れるインクジェット記録用ブラックインクを提供することである。

上記目的は、水溶液中の吸収スペクトルの λ_{max} が 500nm から 700nm で、その規格化した半値幅が 100nm 以上の染料を水性媒体中に含有するインクジェット記録用ブラックインクによって達成される。

また本発明の水性インクは、上記染料に λ_{max} が 350nm から 500nm にある染料をさらに加えることで耐候性等に優れたインクが得られる。

WO 2004/029166 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

インクジェット記録用ブラックインク及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、インクジェット記録用インク及びそれを用いる記録方法に関するものであり、とくに描画に際して吐出安定性が高く、しかも得られた画像の保存性が優れたインクジェット用インクならびにインクジェット記録方法に関する。

背景技術

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字・描画するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ヒエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

これらのインクのうち、水性インクは、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点を鼎立させ得る可能性の点では油性インクや固体（溶融型）インクよりは比較優っているので、現用インクジェット記録用インクの主流となっている。

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色材に対しては、溶剤（インク媒体）に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているにも係らず、未だに上記した全ての要求を満足する色材は、発見されていないのが現状である。

例えば、カラーインデックス（C.I.）番号が付与されている色材など、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される上記諸要件を鼎立させることは難しい。

インクジェット用のブラック染料としては、これまでフードブラック系染料、ナフトール系の直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが広く公知である。

フードブラック系染料としては、C. I. Food Black 1、C. I. Food Black 2 が代表的であり、これらをインクジェット用ブラックインクに使用する技術については、[特許文献1]～[特許文献3]に記載がある。

また、酸性アゾ染料としては、C. I. Acid Black 2、同 31、同 52、同 140、同 187 等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献4]～[特許文献6]に記載がある。また直接アゾ染料としては、C. I. Direct Black 9、同 17、同 38、同 51、同 60、同 102、同 107、同 122、同 142、同 154、同 168 等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献7]～[特許文献9]に記載がある。

通常、ブラックの色相を単独でカバーすることは難しく、短波の染料を併用することが好ましく行われている。

この短波染料としては、直接アゾ染料、酸性アゾ染料などが同様に広く公知であり、C. I. Acid Yellow 17、同 23、同 49、同 194 等、あるいは C. I. Direct Yellow 86、同 120、同 132、同 144 等をインクジェット用ブラックインクに使用する技術について、[特許文献10]～[特許文献13]に記載がある。これらの先行技術については、前記したインクジェット用インクの具備すべき要件について、なお十分でなく更なる向上が望まれている。

本発明者らは、染料を用いるインクジェット用インクについて検討を進めてきた。しかしながら、水性のブラックインクは画像耐久性が低いという問題がある。また、カーボンブラックなどとは異なり、単独で文字などの印字品質の高い黒画像を得ることができるような黒染料はほとんどなく、前記したように複数の異なった吸収スペクトルを有する染料を混合して使用することが一般的である。この場合、混合する染料によって褪色速度が異なったり、ブロードな吸収特性を有する染料が褪色により吸収波形が変化して黒が含まれる画像の品質が著しく損なわれるので、画像の堅牢性がとくに重要となる。

また、水溶性のブラックインクは広い範囲の波長領域をカバーする吸収特性を有する必要があるため、固形分濃度が高くする必要があることが多く、それに伴ってインクの吐出性が悪化しやすいという問題があり、その改善も必要である。

その手段を鋭意検討を加えた結果、アミド系化合物の添加が有効であることがわかった。しかしながら、揮発性の低い有機溶媒がインク中に共存する場合、アミド系化合物を大量に併用すると、形成された画像が高湿条件下でにじみやすいことも判り、滲みのないアミド系又は類縁化合物が求められている。

[特許文献1]

特開平 2-36276 号公報

[特許文献 2]

特開平 2-233782 号公報

[特許文献 3]

例えば特開平 2-233783 号公報

[特許文献 4]

特開昭 60-108481 号公報

[特許文献 5]

特開平 2-36277 号公報

[特許文献 6]

例えば特開平 2-36278 号公報

[特許文献 7]

特開昭 56-139568 号公報

[特許文献 8]

特開昭同 61-285275 号公報

[特許文献 9]

例えば特開平 3-106974 号公報

[特許文献 10]

特開平 7-97541 号公報

[特許文献 11]

WO97/16496 号公報

[特許文献 12]

特開平 10-158560 号公報

[特許文献 13]

例えば特開平 11-12514 号公報

本発明の目的は、前記の技術的背景の中で述べたインクジェット記録用ブラックインクなどが抱えている問題点を解決することであり、具体的には、インクを経時させた後も、吐出安定性に優れ、しかも耐候性にも優れていて画像品質の経時劣化もないインクジェット記録用インク、とくにブラックインクを提供することである。

発明の開示

本発明の課題は、下記(1)～(16)に記載のインクジェット記録用インクによって達成された。これらのインクジェット記録用インクは、下記(17)の方法でインクジェット記録が行われるが、なかでも画像記録が下記(18)に記

載した画像記録材料の受像層に行なわれるときに発明の効果が顕著に発揮される。

(1) 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上である染料の少なくとも 1 種を水性媒体中に溶解または分散してなることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。

(2) 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上である染料の少なくとも 1 種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクであって、該インクに含まれる少なくとも 1 つの染料の酸化電位が、1.0V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 (1) に記載のインクジェット用ブラックインク。

(3) 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上であって、かつ酸化電位が 1.0V (vs SCE) よりも貴である染料の少なくとも 1 種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクことを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のインクジェット用ブラックインク。

(4) JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字し、印字面の視覚反射濃度 (D_{v1s}) が 0.90 ~ 1.10 の個所を選択して、その濃度を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppm のオゾンを経常発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、視覚反射濃度 (D_{v1s}) が初期濃度値の 80% となるまでの反射濃度・時間関係に一次化学反応則を適用して求めた強制褪色速度定数 (k_{v1s}) が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であることを特徴とする上記 (1) ~

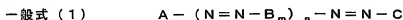
(3) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

(5) JIS コード 2223 の黒四角記号を 48 ポイントで印字し、これをステータス A フィルター光により測定した C, M, Y 3 色の反射濃度 (D_R, D_G, D_B) が 0.90 ~ 1.10 の個所を選択して、その濃度を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppm のオゾンを経常発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度 (D_R, D_G, D_B) が初期濃度値の 80% となるまでの反射濃度・時間関係に一次化学反応則を適用して求めた 3 つの強制褪色速度定数 (k_R, k_G, k_B) の最大値と最小値の比 (R) が 1.2 以下であることを特徴とする上記

(1) ~ (4) のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

(6) 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以

上である染料が、下記一般式(1)で表される染料であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。



式中、A、BおよびCはそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m、nは0又は1以上の整数である。

(7) 一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

一般式(A)



一般式(1)において、Xは $-\text{N}(\text{Q}_1)-\text{Q}_2$ で表される基を表す。Zは $-\text{N}(\text{Q}_1)-\text{Q}_2$ で表される基もしくは $-\text{O}-\text{Q}_3$ で表される基を表す。Yは、 $-\text{W}-(\text{G})_k-(\text{H})_n-$ で表される基を表す。ここでWおよび/またはHは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{P}(\text{Q}_4)-$ で表される基を表す。Gは2価の連結基を表す。 $\text{Q}_1 \sim \text{Q}_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。XとZは互いに結合して環を形成しても良い。K、nはそれぞれ0または1を表す。

(8) 染料の λ_{max} が350nmから500nmにある染料をさらに少なくとも1種含有することを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

(9) 染料の λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種が一般式(1)で表される染料であることを特徴とする上記(8)に記載のインクジェット用ブラックインク。

(10) λ_{max} が500nmから700nmにある染料の少なくとも1種と、 λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種とを含有するインクであって、上記いずれの染料も酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴であり、かつ一般式(1)で表される染料であることを特徴とする上記(9)に記載のインクジェット用ブラックインク。

(11) λ_{max} が500nmから700nmにある染料の少なくとも1種と、 λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種とを含有するインクであって、

上記いずれの染料も上記（５）で定めた強制褪色速度定数(k_{v12})が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であり、かつ一般式（１）で表される染料であることを特徴とする上記（９）又は（１０）に記載のインクジェット用ブラックインク。

（１２）酸素原子以外のヘテロ原子を含まない少なくとも一種の有機溶剤を含有することを特徴とする上記（１）～（１１）のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

（１３） λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料を少なくとも２種水性媒体中に溶解および／または分散してなる上記（１）～（１２）のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

（１４）沸点が150℃以上の水溶性有機溶剤を使用することを特徴とする上記（１）～（１３）のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

（１５）該インクに使用する有機溶剤として、沸点150℃以上の有機溶剤の少なくとも１種と、沸点150℃以下の有機溶剤の少なくとも１種を使用することを特徴とする上記（１）～（１４）のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

（１６）沸点が100℃以上の水混和性有機溶媒をインクの全量の20質量%以上と、一般式（Ａ）で表される化合物をインクの全量の0.02～2質量%含有していることを特徴とする上記（１）～（１５）のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

（１７）上記（１）～（１６）のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

（１８）支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記（１）～（１６）のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とする上記（１７）に記載のインクジェット記録方法。

すなわち、上記の本発明のインクジェット記録用ブラックインクに用いる染料は、水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料であり、これを水性媒体中に溶解または分散して得られるブラックインクは、分光吸収波長領域が適切かつ広いので染料使用量に無駄が無く、したがって吐出安定性と画像堅牢性を高いレベルで有することができる。

本発明のインクが含有する上記分光吸収特性を有する染料が、とくに酸化電位が、1.0V (vs SCE) よりも貴である場合には、インクの酸化に対する堅牢性は、さらに向上して好ましい。酸化電位が貴であることに加えて、オゾンガスに対する視覚的中性色（いわゆるグレー）の描画部の強制褪色速度定数(k_{vis})が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であれば、酸化に対する堅牢性はさらに強固となる。

また、視覚的に認められる画像堅牢性は、上記の褪色速度定数(k_{vis})が低いことのほかC、M、Y 3色の強制褪色速度定数(k_R, k_G, k_B)の最大値と最小値の比(R)が1.2以下であるとさらに向上する。この効果は、画像堅牢性が色バランス変化にも現れるので構成色素の堅牢性のバランスが視感度的な許容度の拡大作用をもたらしたものと推定できる。

上記の分光吸収特性と酸化耐性とその分光波長依存性とを有する染料としては、前記一般式(1)で表される染料が特に優れている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的実施形態について詳細に説明する。

本明細書の記述において、「染料」は、広義に用いており、疑義を生じない限り水溶性の染料（狭義に染料）と水性媒体に分散性の顔料をまとめて指している。

なお、本明細書においては、当業界の用法にしたがって記録紙やフィルムなどの「受像媒体」を「メディア」と表現することもある。

本発明のインクジェット用ブラックインクには、まずDmax（極大吸収波長）が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上（好ましくは120nm以上500nm以下、さらに好ましくは120nm以上350nm以下）である染料（L）を使用する。

この染料（L）単独で、画像品質の高い（しまりのよい）黒すなわち観察光源によらず、かつB、G、Rのいずれかの色調が強調されにくい視覚的中性の黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域の吸光性を補強する染料と併用するのが一般的である。通常は青光の分光領域に主吸収を有する染料（S）と併用するのが好ましい。また、さらに他の染料と併用してブラックインクを作製することも可能である。

本発明においては、該染料を単独もしくは混合して水性媒体中に溶解または分散することによりブラックインクを作製するが、インクジェット用ブラックインクとして好ましい性能、すなわち、1）耐候性に優れること、および／または、2）褪色後も黒のバランス（視覚的中性）が崩れないことを満足するために、本発明のインクは、下記の4条件を満たしていることが好ましい。

まず、本発明のブラックインクは、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、印字字部の視覚反射濃度(D_{v18})を測定して得た強制褪色速度定数(k_{v18})が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下、好ましくは 3.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下、さらに好ましくは 1.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下となるようなインクであることが望ましい(条件1)。

本明細書におけるインクの強制褪色速度定数とは、以下の方法で求められる速度定数である。すなわち、インクセット中の当該インクのみを反射型受像媒体に印刷して得られた画像の反射濃度(国際規格ISO5/3に準拠)を測定し、その濃度値が0.90~1.10の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度(=100%)として、この画像を5mg/Lのオゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の80%となるまでの時間を測定し、残存染料と時間関係が一次反応の速度式(褪色濃度と時間関係が一次式)に従うと仮定して、80%到達時間から褪色速度定数を求める。したがって、求められる褪色速度定数は当該インクによって印刷された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

また、本発明のブラックインクは、該ブラックインクのC、M、Y3色の強制褪色速度定数(k_R , k_G , k_B)の最大値と最小値の比(R)を求めた場合(たとえば k_R が最大値で k_G が最小値の場合、 $R=k_R/k_G$ である)、該比(R)が1.2以下、好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1.05以下となるようなインクであることが望ましい(条件2)。

この場合のブラックインクのC、M、Y3色の強制褪色速度定数(k_R , k_G , k_B)は、以下のように求められる。すなわち、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、これをステータスAフィルターにより測定したC、M、Y3色の反射濃度(D_R , D_G , D_B)を測定して、その濃度値が0.90~1.10の着色領域を初期濃度として規定し、この印刷物を前記の同様に5ppmのオゾン濃度を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度(D_R , D_G , D_B)が初期濃度値の80%となるまでの時間を求め、前記と同様に残存染料と時間関係が一次反応の速度式(褪色濃度と時間関係が一次式)に従うと仮定して、80%到達時間から褪色速度定数を求める。したがって、前記したように求められる褪色速度定数は、印刷された着色領域の褪色速度定数であるが、これをインクの褪色速度定数として用いる。

なお、この場合も前記と同様に、「JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印字物」は、濃度測定機のアパーチャーを十分にカバーする大きさに画像を印字したものであることはいうまでもない。

さらに、本発明のブラックインクは、含有する少なくとも1つの染料の酸化電位が1.00V (vs SCE) よりも貴、好ましくは1.10V (vs SCE) よりも貴、さらに好ましくは1.20V (vs SCE) よりも貴、最も好ましくは1.25V (vs SCE) よりも貴であり、その染料の少なくとも1つは λ_{\max} が500nm以上であることが好ましい。(条件3)

酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に關しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年 Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年技報堂出版社刊)に記載されている。

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーログラフィーを用いてSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができ、かつサイクリックボルタンメトリー、直流ポーログラフィーなどの走引方法の差や、電極の相違に関係無く正しい酸化電位を得ることができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$)で直流ポーログラフィーにより測定した値(vs SCE)を染料の酸化電位とする。

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、ブラック染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

さらに、本発明のブラックインクは、前期一般式(1)に記載のアゾ染料を使用して作製したインクであることが好ましい。一般式(1)に記載のアゾ染料としては、まず λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄

溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上である染料 (L) に該当するものを挙げることができる。これの他に、 λ_{\max} が 350nm から 500nm にある染料 (S) も同様に一般式 (1) の染料に該当するものとして挙げることができる。好ましくは染料 (L) の少なくとも 1 つが一般式 (1) の染料であるが、特に好ましくは染料 (L) (S) のいずれにおいても少なくとも 1 つが一般式 (1) の染料であり、中でもイオン中全染料の 90 質量%が一般式 (1) の染料であることが好ましい(条件 4)。

本発明で使用するブラックインクは、上記条件１～４のいずれか少なくとも１つを満たすブラックインクである。

次に、一般式（１）で表される染料のうち、特に染料（Ｌ）に該当するものについて詳細に述べる。

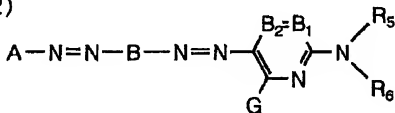
一般式(1)中、A、BおよびCは、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環系を表す(AおよびCは一価の基であり、Bは二価の基である)。m、nは0又は1以上の整数である。

中でも m , n がそれぞれ 1 または 2 である化合物が好ましく、そのとき、A、B および C のうち少なくとも 2 つ以上は置換されていてもよい不飽和複素環基であることが好ましい。その中でも特に好ましいのは $m = n = 1$ であり、少なくとも B、C が不飽和複素環基の場合である。

一般式(1)で表されるアゾ染料は、特に下記一般式(2)で表される染料であることが好ましい。

一般式 (2)

一般式 (2)



上記一般式(2)中、 B_1 および B_2 は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表す。

[illegible]

ルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

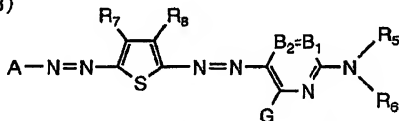
R_7 、 R_8 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_7 、 R_8 が同時に水素原子であることはない。

また、 R_7 と R_8 、あるいは R_7 と R_8 が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

一般式（2）で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式（3）で表される染料であることが好ましい。

一般式（3）

一般式（3）



上記一般式（3）中 R_7 および R_8 は、一般式（2）の R_1 と同義である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、セブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-

ーシルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

1価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6~20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレンおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7~20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基と

しては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

上記アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基が含まれる。

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

アルコシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコシカルボニルオキシ基および無置換のアルコシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコシカ

ルポリオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルポリオキシ基が好ましい。アルコキシカルポリオキシ基の例には、メトキシカルポリオキシ基、イソプロポキシカルポリオキシ基が含まれる。

アリールオキシカルポリオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルポリオキシ基および無置換のアリールオキシカルポリオキシ基が含まれる。

アリールオキシカルポリオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルポリオキシ基が好ましい。アリールオキシカルポリオキシ基の例には、フェノキシカルポリオキシ基が含まれる。

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基、さらにはアニリノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含

まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N，N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性

親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

次に、一般式(1)、(2)および(3)について、さらに詳細に説明する。ただし、以下の説明において、基及び置換基については、既に上記した記載が適用される。

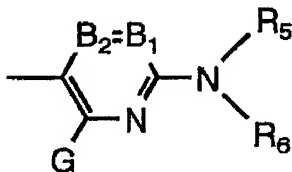
一般式(1)において、A、B、Cは、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基(A、Cは1価の芳香族基、例えばアリール基；Bは2価の芳香族基、例えばアリーレン基)または置換されていてもよい複素環基(A、Cは1価の複素環基；Bは2価の複素環基)を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

また、A、B、Cの少なくとも二つは、好ましくは複素環である。

Cの好ましい複素環基として、下記一般式(4)で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。Cが、下記一般式(4)で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式(1)は一般式(2)に相当する。

一般式 (4)



一般式 (4) において、 B_1 および B_2 は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表すが、各々 $=CR_1-$ 、 $-CR_2=$ を表すものがより好ましい。

R_5 、 R_6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R_5 、 R_6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_5 、 R_6 が同時に水素原子であることはない。

G 、 R_1 、 R_2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

Gで表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

R_1 、 R_2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

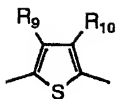
R_1 と R_3 、あるいは R_3 と R_4 が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

A、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 R_1 、 R_2 で挙げた置換基を挙げることができる。また、A、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

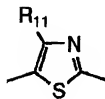
置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

Bが環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式（a）から（e）で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、Bが（a）で表されるチオフェン環であり、Cが前記一般式（4）で表される構造であるときは、一般式（1）は一般式（3）に相当することになる。

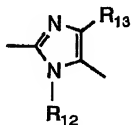
(a)



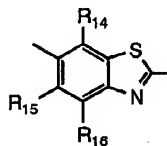
(b)



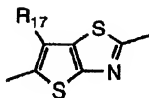
(c)



(d)



(e)

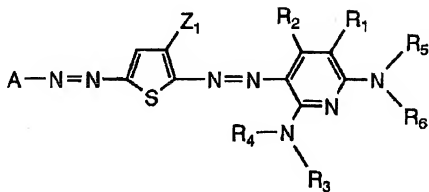


上記一般式 (a) から (e) において、 R_9 から R_{17} は、一般式 (2) における G 、 R_1 、 R_2 と同義の置換基を表す。

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式 (5) で表されるものである。

一般式 (5)

一般式(5)



式中、 Z_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z_1 は、 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2~20 のアシル基、炭素数 2~20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~20 のアリールスルホニル基、炭素数 1~20 のカルバモイル基及び炭素数 1~20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、一般式 (2) と同様である。 R_1 、 R_2 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

一般式 (5) で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式 (2) で説明した置換基、 G 、 R_1 、 R_2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96~103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式 (1) または (2) の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ 値を使用する。本発明において、 σ 値をこのような意味で使用する。

ハメット置換基定数 σ , 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基）を例として挙げることができる。

ハメット σ , 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数 σ , 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ , 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル）を挙げることができる。

σ , 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

前記一般式 (3) で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_3 および R_4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_3 および R_4 が共に水素原子であることは無い。

G として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

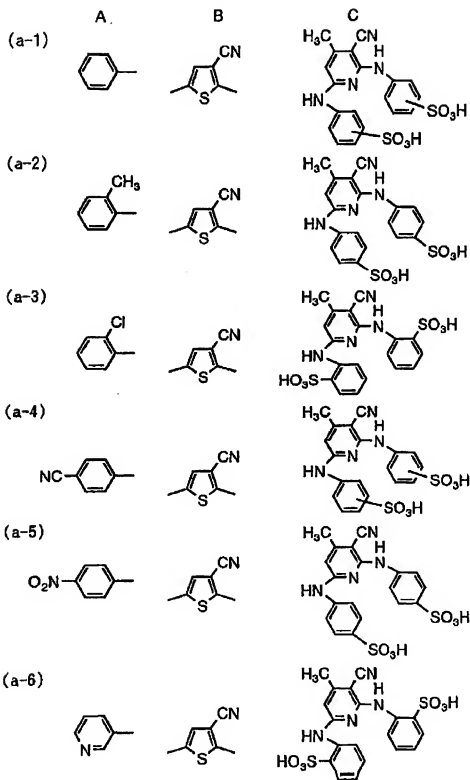
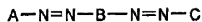
A のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

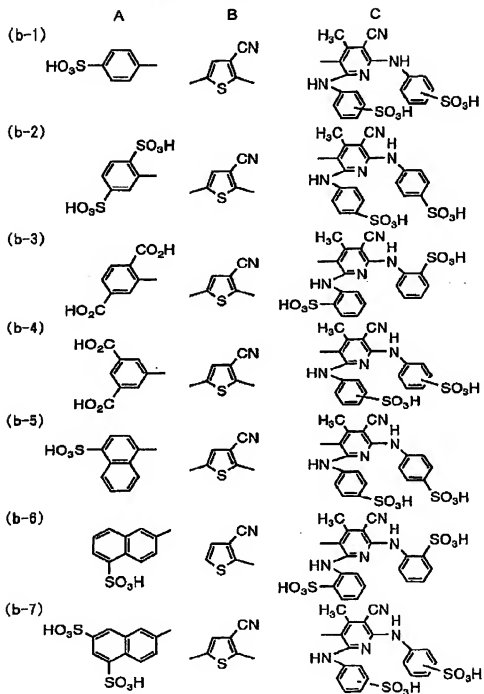
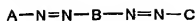
B_1 および B_2 が、それぞれ $=CR_1-$, $-CR_2=$ であり、 R_1 , R_2 は、各々好

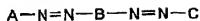
ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

前記一般式(1)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。





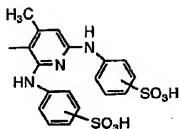
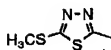


A

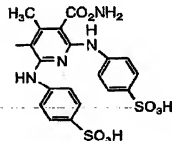
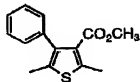
B

C

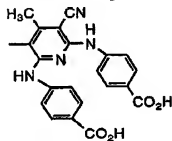
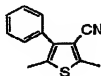
(c-1)



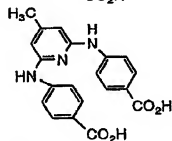
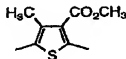
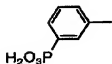
(c-2)



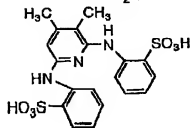
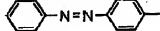
(c-3)

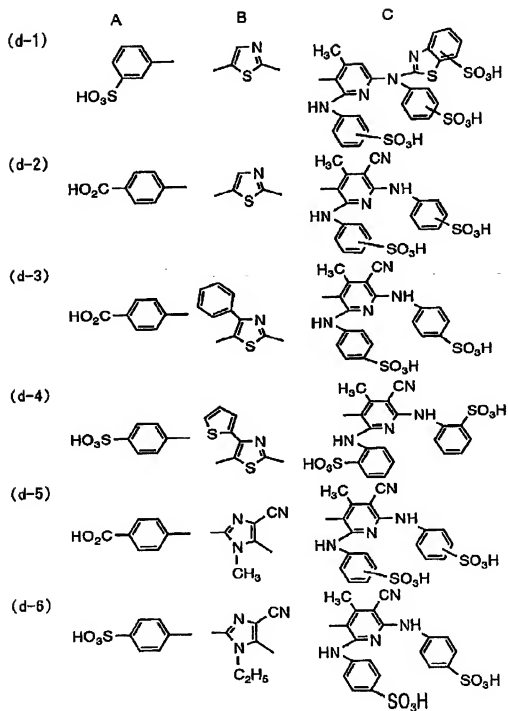
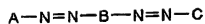


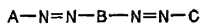
(c-4)



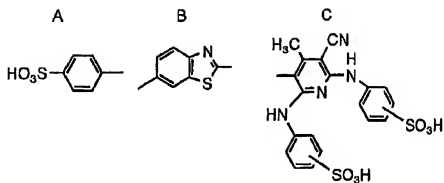
(c-5)



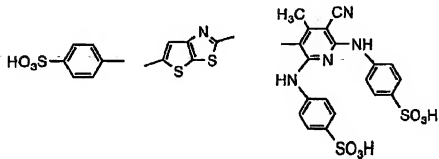


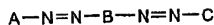


(e-1)



(e-2)



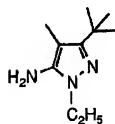
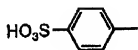


A

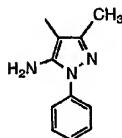
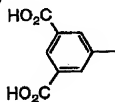
B

C

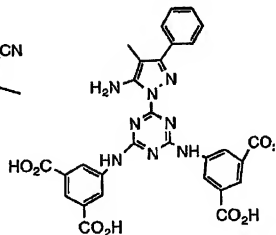
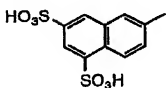
(f-1)



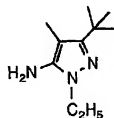
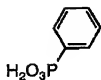
(f-2)



(f-3)



(f-4)



前記一般式(1)、(2)、(3)、(5)で表される色素は、ジアゾ成分とカブラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法と

しては、特開平 2-24191 号、特開 2001-279145 号、特願 2000-124832 号を参考にして合成できる。

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、前記一般式 (1)、(2)、(3)、(5) のアゾ染料を好ましくは、0.2~20 質量%含有し、より好ましくは、0.5~15 質量%含有する。また、上記一般式のアゾ染料 (L) を 2 種以上併用してもよく、その場合は溶解度の制約が少なくなる点で好ましい。

上記一般式の染料 (L) 単独で、画像品質の高い「(しまりのよい)黒」、すなわち観察光源によらず、かつ B, G, R のいずれかの色調が強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収を有する染料や顔料と併用して、好ましい黒を実現する。イエロー染料としては通常使用されるアゾ色素、アソメチン色素などに代表される直接染料や酸性染料等を使用することができる。顔料としては、ピグメント番号のついた一般的な顔料の水性分散物を併用することが可能である。中でも特に好ましいのは、先述した短波側染料 (S) として、一般式 (1) で表される染料を使用するのが好ましい。

一般式 (1) で表される染料のうち、短波側染料 (S) として好ましいものとしては、まず $m=n=0$ であるアゾ染料を挙げることができる。このとき、A、C は好ましくは複素芳香族環である。次に好ましいものとしては、 $m=n=1$ であるアゾ染料である。

いずれの場合でも、前記酸化電位 (E_{ox}) は 1.0V(vsSCE) である染料が好ましく、特に好ましくは、 E_{ox} が 1.2V(vsSCE) となる染料である。

また、さらに他の染料を併用してブラックインクを作製することも可能である。

本発明のインクジェット用ブラックインクは、前記染料をインク全体で 0.2~25 質量%含有し、好ましくは、0.5~15 質量%含有する。

本発明のインク組成物は、さらにインク組成物中に一般式 (A) で表される化合物を含有することが好ましい。

一般式 (A)



一般式 (A) において、X は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基を表す。Z は $-N(Q_1)-Q_2$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Y は、 $-W-(G)_1-(H)_n-$ で表される基を表す。

ここで W および H は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-P(O)(Q_1)-$ で表される基を表し、好ましくはカルボニル基、スルホニル基である。

G は 2 価の連結基を表す。好ましい 2 価の連結基としてはアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、エーテル結合型酸素原子、イミノ基、アルキルイミノ基、チオエーテル結合型硫黄原子、 $-V-$ で表される基 (V はヘテロ環を表す) などを挙げることができる。

G が表すアルキレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えばメチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 8-オクチレン基等が挙げられる。

アルケニレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えばビニレン基等が挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは炭素数 1 ないし 20 であり、例えば 1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基等が挙げられる。

$Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。

$Q_1 \sim Q_4$ が表すアルキル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基は、好ましくは炭素数 2~30 であり、より好ましくは炭素数 2~15 である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。

アルキニル基は、好ましくは炭素数 2~30 あり、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。

アリール基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ビレニル基などが挙げられる。

ヘテロ環基及びヘテロアリール基は、好ましくは 5 または 6 員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数 2~30 あり、より好ましくは炭素数 2~15 である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサソリル基、オキサジアソリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。

前記 V で表されるヘテロ環もここに述べたヘテロ環基と同義である。

アルコキシ基は、好ましくは炭素数 1~30 であり、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30 あり、より好ましくは炭素数 6~15 である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。

ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロ環アミノ基及びヘテロアリールアミノ基におけるヘテロ環の例は前述したものと同様である。

アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基におけるアミノ基は 1 ないし 2 級のいずれであってもよい。

これら G, Q₁~Q₄ の各基は、置換可能である場合は、置換基を有してもよく、その置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ホルミル基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、1~3 級アミノ基、イミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ウレタン基、ウレイド基及び炭酸エステル基を挙げることができる。中でも、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、特に好ましくはアルキル基、アリール基である。

置換基がハロゲン原子である場合、好ましいハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

置換基がアルキル基である場合のアルキル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、メチル基、ターブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

アルケニル基は、好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。

アルキニル基は、好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。

アリール基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ビレニル基などが挙げられる。

ヘテロ環基は、好ましくは 5 または 6 員環であり、他の環と縮合しても良い。

ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数 2~30、より好ましくは炭素数 2~15 であり、例えば、ビリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。

1~3 級アミノ基は、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基などであり、好ましくは 3 級アミノ基であり、炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~16 であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基は、 $-CR_{11}=NR_{12}$ または $-N=CR_{13}R_{14}$ で表される基あり、ここで $R_{11} \sim R_{14}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1~3 級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数 1~30 あり、より好ましくは炭素数 1~15 である。

アルコキシ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。

アリールチオ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。

カルボンアミド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。

スルホンアミド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

カルバモイル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。

スルファモイル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。

アルキルカルボニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。

アリールカルボニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。

アルキルスルホニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。

アリールスルホニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基などが挙げられる。

アルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。

アリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。

アリールカルボニルオキシ基は、好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~15 であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。

ウレタン基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。

ウレイド基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。

炭酸エステル基は、好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~15 であり、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。

これらの置換基の中でも、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましく、特に好ましくはアルキル基、アリール基である。

X と Z は、好ましくは水素原子もしくはアルキル基が置換したアミノ基である。

X と Z は、互いに結合して環を形成しても良い。K 及び n はそれぞれ 0 または 1 を表し、好ましくは 0 である。

以下に一般式 (A) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

(具体例)

尿素

メチル尿素

N, N' ジメチル尿素

テトラメチル尿素

エチル尿素

テトラエチル尿素

エチレン尿素

イミダゾリジノン

スルホニル尿素

オキサミド

ヘキサメチルホスホトリアミド (HMPA)

オキサゾリジノン

4-イソプロピルオキサゾリジノン

2-メチル-2-オキサゾリン

2-エチル-2-オキサゾリン

ヒドロキシ尿素

テトラヒドロ-2-ピリミドン

セミカルバジド

ビュレット

グリコールウリル

ヒダントイン

1-メチルヒダントイン

5, 5-ジメチルヒダントイン

5-ヒダントイン酢酸

アラントイン

バラバン酸

ウラゾール

4-メチルウラゾール

5, 6-ジヒドロウラシル

バルビツール酸

1, 3-ジメチルバルビツール酸

ジメチルオキサミド

マロンジアミド

コハクアミド

アジバミド

セバシンアミド

フマルアミド

2-オキサゾリドン

3-メチル-2-オキサゾリジノン

2, 5-オキサゾリジンジオン

一般式(A)で表される化合物の添加量は広い範囲で使用可能であるが、好ましくは、インクに対して0.001~80質量%、より好ましくは、0.1~50質量%、特に好ましくは、1~30質量%である。

一般式(A)で表される上記の化合物を含有することによって、インクの吐出安定性が向上し、かつその効果は持続的であって、インクジェットプリンターに装填された状態で経時しても優れた吐出性は維持される。

本発明のインクには、前記本発明に係るブラック染料とともにフルカラーの画像を得るため、また色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

併用される染料は、狭義の染料(単分散色素)でも顔料でもよく、染料主体のインクに、水に不溶性顔料が分散されて含有されていてもよいし、顔料主体のインクに水溶性染料が含有されていてもよい。

一つのインク組成物中に一般式(1)で表される染料と別の染料又は顔料とが組合わされて存在する場合、その合計の濃度は、0.2~20質量%、より好ましくは、0.5~15質量%である。

これら本発明に係るイエロー染料例えば一般式(1)で表される染料以外に併用してもよい染料は、同一主吸取域のインクセット中のインク中又は該インクセットと組み合わせる異なる主吸取域のインク又はインクセットに用いられるが、これらの併用される色素の例としては以下を挙げることが出来る。

トリアリールメタン染料、アントラキノン染料、アントラピリドン染料、アゾメチン染料、アゾ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、オキシノール染料等当該分野で公知の染料を単独または組み合わせて使用することが可能である。

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、

アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ビリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127 : 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52 : 1、172

C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、

41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー-2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー-2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー-1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー-1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック 8、

等が挙げられる。

また、本発明のインク組成物には、前記染料とともに、フルカラーの画像を得るための色調を整えるために、他の色材を併用してもよい。併用することができる他の色材の例としては、以下の顔料を挙げることができる。

本発明に用いられる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989 年刊)、「最新顔料応用技術」CMC 出版(1986 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版(1984 年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993 年刊) 等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フトロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料の C. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53 など、赤系顔料の C. I. Pigment Red 101, 108 など、青系顔料の C. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1 など、黒系顔料の C. I.

Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料の C. I. Pigment White 4, 6, 18, 21 などを持ち上げることができる。

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえば C. I. Pigment Blue 60 など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同 15:2、同 15:3、同 15:4、同 15:6 などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許 860475 号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16 である無金属フタロシアニン、中心金属が Zn、Ni、Ti であるフタロシアニンなど、中でも好ましいものは C. I. Pigment Blue 15:3、同 15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同 5、同 11、同 22、同 38、同 48:1、同 48:2、同 48:3、同 48:4、同 49:1、同 52:1、同 53:1、同 57:1、同 63:2、同 144、同 146、同 184）など、中でも好ましいものは C. I. Pigment Red 57:1、同 146、同 184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としては C. I. Pigment Red 122、同 192、同 202、同 207、同 209、C. I. Pigment Violet 19、同 42、なかでも好ましいものは C. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系の C. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同 2、同 3、同 27、同 39）、ジオキサジン系顔料（例えば C. I. Pigment Violet 23、同 37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えば C. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えば C. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えば C. I. Pigment Violet 5:1、同 31、同 33）、チオインジゴ系（例えば C. I. Pigment Red 38、同 88）が好ましく用いられる。

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系の C. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系の C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系の C. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系の C. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180 など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しなもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としては C. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139 など）、キノフタロン顔料（好ましい例としては C. I. Pigment Yellow 138 など）、フラバントロン顔料（例えば C. I. Pigment Yellow 24 など）が好ましく用いられる。

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16 など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7 など）を使用してもよい。

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエボキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- ② 印刷インキ印刷（CMC 出版 1984）
- ③ 最新顔料応用技術（CMC 出版 1986）
- ④ 米国特許 5,554,739 号、同 5,571,311 号
- ⑤ 特開平 9-151342 号、同 10-140065 号、同 10-292143 号、同 11-166145 号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平 3-69949 号、欧州特許 549486 号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で $0.01 \sim 10 \mu$ の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu$ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペーバー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC 出版、1986）に記載がある。

次に、本発明のインクジェット記録用インクセットの各構成インクに含有され

得る他の成分について説明する。

各構成インクは、界面活性剤を含有することができ、これにより、インクの液性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの染みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

各構成インクは、水性媒体中に染料などの構成成分と界面活性剤を溶解および/または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

本発明のインクは、さらにインク中に、沸点150℃以上の有機溶剤を少なくとも1種を含有するのが好ましく、さらに沸点150℃以上の有機溶剤を少なくとも1種と、沸点150℃未満の有機溶剤を少なくとも1種とを含有するのがより好ましい。これらの有機溶剤とは、当該分野ではインクジェット記録用インクの乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料であり、水混和性である有機溶媒が特に好ましく使用される。とくに、描画された画像の色にじみ抑するには、これらの有機溶剤が水混和性であることによって発現する。このような化合物としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ

ールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

本発明では特に沸点が沸点150℃以上の有機溶剤を少なくとも1種と、沸点150℃未満の有機溶剤を少なくとも1種併用するとさらにインクの安定性が増して、吐出安定性も向上する。沸点150℃未満の低沸点溶剤としては、上記した例の中では、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル等を挙げることができる。この中でも、酸素原子以外のヘテロ原子を含まない溶剤が好ましく、とくにアルコール系溶媒が好ましい。

沸点150℃以上の有機溶剤は、上記挙げた中から選択可能であるが、この場合もやはり酸素原子以外のヘテロ原子を含まない溶剤が好ましく、とくにアルコール系溶媒が好ましい。

これらの水混和性有機溶剤は、総量でインク中に5~60質量%含有することが好ましく、特に好ましくは10~45質量%である。

また、低沸点溶剤、高沸点溶剤ともにそれぞれ2種以上を選択して使用することも可能である。低沸点溶剤の全有機溶剤中の比率は1~80質量%が好ましく、特に好ましくは全有機溶剤中の5~50質量%である。

なお、本発明において、前述のように水混和性の高沸点有機溶媒を含有させることにより、吐出安定性が向上するが、一方、水混和性の有機溶媒の増量は色染みを助長する作用も有する。したがって、その含有量は色染みの防止の面から制約されるので、一般的にはインク組成物の全質量の20質量%以下とする必要がある。しかしながら、一般式(A)の化合物を少量含有させることにより、色印

字見の抑止と、吐出安定性の確保とを両立させることができることを見出した。すなわち、一般式(A)の化合物をインク組成物の全質量の0.02~2質量%含有させることにより、水混和性の高沸点有機溶媒の含有量を20質量%以上としても滲みが防止されて、色印字見の抑止と、吐出安定性の確保とを両立させることができる。水混和性の高沸点有機溶媒の含有量は50質量%以下であり、好ましくは、20~35質量%である。

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

前記の本発明に用いることができる染料が油性染料の場合は、該油性染料を非水溶性の高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる非水溶性高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリアルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブチルシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブ

チル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N，N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2，4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノール）、カルボン酸類（例えば、2-（2，4-ジ-tert-アミルフェノキシ）酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2（エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01～3倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用できる。

これらの非水溶性高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）〕で使用してもよい。

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-

118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用する。

本発明では油性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定剤、乳化安定剤、防腐剤、防霉剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSU

R F Y N O L S (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

乳分散により油性性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417~418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1~1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機(例えば、マイクロトラックUPA(日機装(株)製))で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」(室井宗一著 高分子刊行会)119ページに記載がある。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかにな

った。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μ l中で5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDIX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000(BEE INTERNATIONAL LTD.)があげられる。

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は50MPa以上であり、好ましくは60MPa以上、更に好ましくは180MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、

できるだけ速やかに行うのが好ましい。

本発明で得られたインクジェット記録用インクセット及びその構成インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-1826

21号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

本発明に使用される防微剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムビリジンジチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量％使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防微剤事典」（日本防菌防微学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量％使用するのが好ましい。

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが4～11に調整されていることが好ましい。pHが4未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸

化リチウム、水酸化カリウム等)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等)、アンモニウム等が挙げられる。また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸等が挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシシプロピレンブロックポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで20~60mN/mが好ましい。さらに25~45mN/mが好ましい。

本発明に用いられるインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調整技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)ー材料の開発動向・展望調査ー」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一な

インク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディソルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

本発明の画像記録方法に用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含まれる。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られ

る無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用してもよい。

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアルリアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%である。

ことが好ましい。

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることができる。

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマ

ルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧カパルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さな体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の

染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像のみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色材を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例 1）

<インクセット試料の作製>

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 1mol/l の塩酸もしくは水酸化カリウムを用いて pH を 6.0 に調整し、平均孔径 0.25 μ m のマイクロフィルタでマイクロフィルタで減圧濾過してブラックインク Bk-101 を調製した。

〔ブラックインク Bk-101 処方〕

（固形分）

本発明のブラック染料（L：長波側）（BL-1）	75g/l
-------------------------	-------

（ λ_{max} ：589nm、半値幅：125nm）

本発明のブラック染料（S：短波側）（BS-1）	30g/l
-------------------------	-------

（ λ_{max} ：462nm）

尿素	10g/l
----	-------

（液体成分）

ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DGB）	120g/l
--------------------------	--------

グリセリン（GR）	125g/l
-----------	--------

ジエチレングリコール（DEG）	100g/l
-----------------	--------

2-ピロリドン（PRD）	35g/l
--------------	-------

トリエタノールアミン（TEA）	8g/l
-----------------	------

サーフィノール STG（SW）	10g/l
-----------------	-------

ここで使用したブラック染料（L：BL-1 および S：BS-1）の酸化電位（Eox）は、染料の 1mmol/l 水溶液を用いた滴水銀電極法、サイクリックボルタンメトリ

一法、ならびに回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、1.0V (vs SCE) 以上であった。

これらのインクに対して、比較染料として、次の3種の染料を用いたブラックインクも同様に作製した。(添加物組成は同様)

1) 酸化電位(E_{ox})が1.0V(vs SCE)以下である長波側ブラック染料(A)としてC.I. FOOD BLACK2。

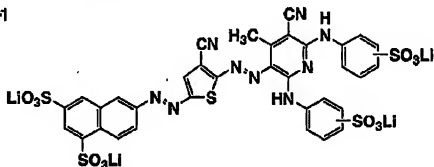
2) 希薄溶液規格化スペクトルの半値幅が100nm以下の長波側ブラック染料(B)として下記染料B。

3) 酸化電位(E_{ox})が1.0V(vs SCE)以下である短波側ブラック染料(C)としてC.I. DIRECT YELLOW120。

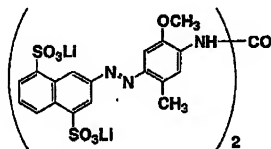
なお、長波側ブラック染料(B)の酸化電位も1.0V(vs SCE)以下であった。

また、インクの参考タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

BL-1

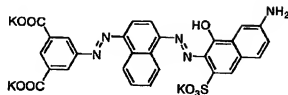


BS-1



A C. I. FOOD BLACK 2

B



C C. I. DIRECT YELLOW 120

以上の染料を使用して、下記表 1 に記載のブラックインク Bk-102~104 を作製した。また、本発明に記載した一般式 (A) の化合物に該当する尿素が Bk-101 には使用されているが、この添加剤を変更したインク Bk-105~110 もそれぞれ作製した。

(表 1)

No.	ブラック染料	添加剤
PM-950C(Bk) (参考例)	—	—
Bk-101 (本発明)	BL-1,BS-1	尿素 10g/l
Bk-102 (比較例)	A,C	尿素 10g/l
Bk-103 (比較例)	B,C	尿素 10g/l
Bk-104 (比較例)	B,BS-1	尿素 10g/l
Bk-105 (本発明)	BL-1,BS-1	なし
Bk-106 (本発明)	BL-1,BS-1	ヒドロキシエチルアセテート 10g/l
Bk-107 (本発明)	BL-1,BS-1	スルホンルウレア 10g/l
Bk-108 (本発明)	BL-1,BS-1	エチレン尿素 10g/l
Bk-109 (本発明)	BL-2,BS-1	ヘキサメチルホスホトリアミド 10g/l
Bk-110 (本発明)	BL-1,BS-2	1,2-ジヒドロキシエチル尿素 10g/l

これらのインクをエプソン（株）社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質（視覚評価）ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。なお、インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」は、白色無機顔料を含有する受像層を支持体上に有する記録紙である。

（評価実験）

1）吐出安定性については、カートリッジをプリンターに装着し全ノズルからのインクの吐出を確認した後プリンターを止め、15℃30%RHの環境にプリンターを72時間放置し、その後A4サイズ受像紙100枚に文字出力し、以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

2）イエロー色素の画像保存性については、パターン描画試料を用いて、以下の評価を行った。

①光堅牢性は印字直後の画像濃度Ciを国際規格ISO-5規定の反射濃度測定光学系を用いた反射濃度計（X-rite 310）にて測定した後、アトラスエレクトリックデバイス社製光堅牢性試験機（ウェザーオメーター：Atlas Weather-0-meter C165）を用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を10日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率（ $100 \times Cf / Ci$ ）を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

②熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残存率について反射濃度が1，1.5，2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

③耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

なお、上記A、B、Cのランクによる評価とオゾンガスに対する褪色速度定数との関係は下記のとおりである。

A:褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-2} \text{ hour}^{-1}$ 以下

B:褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ hour}^{-1}$

C:褪色速度定数は $1.0 \times 10^{-1} \text{ hour}^{-1}$ 以上

得られた結果を表2に示す。

(表2)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Bk) (参考例)	A	B	B	C
Bk-101(本発明)	A	A	A	A
Bk-102(比較例)	B	C	B	C
Bk-103(比較例)	B	C	B	C
Bk-104(比較例)	B	A	A	A
Bk-105(本発明)	B	A	A	A
Bk-106(本発明)	B	A	A	A
Bk-107(本発明)	A	A	A	A
Bk-108(本発明)	A	A	A	A
Bk-109(本発明)	A	A	A	A
Bk-110(本発明)	A	A	A	A

表2の結果から、本発明のインク(Bk-101, Bk-105~Bk-110)を使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性とが両立している点で比較例に対して勝っていること、とくに本発明例の中でも一般式(A)の化合物を含有させたインク(Bk-101, Bk-107~Bk-110)が吐出安定性が顕著に向上して優れていることがわかった。また、視覚評価による画像の画質評価では、本発明の系では黒の画像の締まりに変動がなく、良好な状態を保っていた。

(実施例2)

実施例1におけるBk-101の調製と同様の操作によって下記処方のブラックインクBk-201を調製した。

〔ブラックインク Bk-201 処方〕

(固形分)

本発明のブラック染料(L:長波側) (BL-1) 75g/1

(λ_{\max} : 589 nm、 $W_{\lambda, 1/2}$: 125 nm)	
本発明のブラック染料 (S: 短波側) (BS-1)	30 g/1
(λ_{\max} : 462 nm)	
プロキセル (2- α -ソリルイソチアゾリン-3-オン)	5 g/1
尿素	10 g/1
ベンゾトリアソール	3 g/1
(液体成分)	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DGB)	120 g/1
グリセリン (GR)	125 g/1
ジエチレングリコール (DEG)	100 g/1
2-ピロリドン (PRD)	35 g/1
トリエタノールアミン (TEA)	8 g/1
サーフィノール STG (SW)	10 g/1

このブラックインク Bk-201 に対して、表 3 記載のブラック染料を用いてブラックインク Bk-202~207 を上記と同様に作製した (染料以外の組成は Bk-201 と同様である。)。

なお、比較染料として、実施例 1 でも比較例に用いた酸化電位 (E_{ox}) が 1.0 V (vs SCE) 以下である長波側ブラック染料 (A) と、希薄溶液の規格化スペクトルの半値幅 ($W_{\lambda, 1/2}$) が 100 nm 未満で酸化電位も 1.0 V (vs SCE) 以下の長波側ブラック染料 (B) と、酸化電位 (E_{ox}) が 1.0 V (vs SCE) 以下である短波側ブラック染料 (C) を用いた。

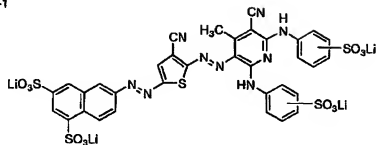
また、インクの参考タイプとしてエプソン (株) 社製の PM-950C のブラックインクカートリッジを使用した。

(表 3)

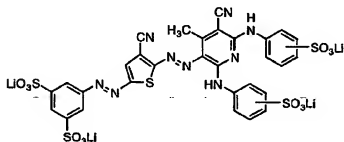
試料No.	ブラック染料
PM-950C(Bk)(参考例)	—
Bk-201 (本発明)	BL-1,BS-1
Bk-202 (比較例)	A,C
Bk-203 (比較例)	B,C
Bk-204 (比較例)	B,BS-1
Bk-205 (本発明)	BL-2,BS-1
Bk-206 (本発明)	BL-1,BS-2
Bk-207 (本発明)	BL-2,BS-2

ブラック染料の構造等は以下の通りである。

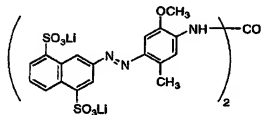
BL-1



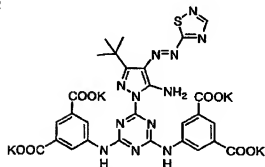
BL-2



BS-1



BS-2



ここで使用したブラック染料(L:BL-1 および S:BS-1)並びに比較染料(A)(B)(C)ともに前記のものである。また、ブラック染料(L:BL-2、S:BS-2)の酸化電位(E_{ox})は、前述した測定方法により求め、1.0 V (vs SCE)より貴である事を確認した。また、BL-2の λ_{max} は590 nm、 $W_{\lambda, 1/2}$ は122 nmであり、BS-2の λ_{max} は457 nmであった。

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、実施例1で行ったのと同じ画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

得られた結果を表4に示す。

(表4)

(表4)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₂ 堅牢性
PM-950C(Bk) (参考例)	A	B	B	C
Bk-201(本発明)	A	A	A	A
Bk-202(比較例)	A	C	B	C
Bk-203(比較例)	A	C	B	C
Bk-204(比較例)	A	B	A	B
Bk-205(本発明)	A	A	A	A
Bk-206(本発明)	A	A	A	A
Bk-207(本発明)	A	A	A	A

表4の結果から、本発明のインクを使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性とが両立し、いずれも比較例に対して勝っていることが示される。

特に、本発明の系では黒の画像の締まりに変化がなく、良好な状態を保っていた。

また、黒画像を比較した場合、長波側ブラック染料（Bk-103およびBk-104）では、褪せ後に画像のカラーバランスが大きく劣っていることが認められた。

さらにパターン画像を、ステータスAフィルターを組み込んだX-rite 310TR濃度測定機を用いてC（シアン）、M（マゼンタ）及びY（イエロー）の3色の反射濃度（ D_s , D_m , D_y ）も同時に測定した。パターン画像の強制褪せ速度定数（ k_s , k_m , k_y ）をこの実験から求めた際に、本発明のブラックインクを使用した系（Bk-101およびBk-105～107）では、最大値と最小値の比（R）がすべて1.05以下であった。これに対し、Bk-102～4では比（R）がすべて1.25以上であり、黒画像の褪せバランスが大きく崩れていたことがわかった。

この事実からも、比（R）が1.2以下であることが本発明の効果の発現と対応していることは明らかである。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙及びキャノン社製PR101に変更した場合でも、それぞれ上記結果と同様の効果が見られた。

（実施例3）

実施例1におけるBk-101の調製と同様の操作によって下記処方ブラックインク液Bk-301を調製した。

〔ブラックインク Bk-301 処方〕

（固形分）

本発明のブラック染料（L：長波側）（BL-1） 75g/l

（ λ_{max} ：589nm、半値幅：125nm）

本発明のブラック染料（S：短波側）（BS-1） 30g/l

（ λ_{max} ：462nm）

プロキセル（2-ヘンリイイソアリソ-3-オン） 5g/l

尿素 10g/l

ベンゾトリアゾール 3g/l

（液体成分）

ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DGB） 120g/l

グリセリン（GR） 125g/l

ジエチレングリコール（DEG） 100g/l

2-ピロリドン（PRD） 35g/l

トリエタノールアミン（TEA） 8g/l

サーフィノールSTG(SW)

10g/1

ここで使用したブラック染料(L:BL-1、2 および S:BS-1、2)並びに比較染料(A)(B)(C)ともに前記のものである。

また、インクの参考タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

以上の染料を使用して、下記のブラックインクを作製した。調液に使用する水の種類を変更し、また、染料も脱塩精製したものを使用して、染料以外の添加物組成はBk-301と同じ処方で、下記インクを調製した。

(表5)

No.	ブラック染料	添加質量比(BL-1/BL-2)
PM-950C(Bk)(参考例)	—	—
Bk-201 (本発明)	BL-1,BS-1	—
Bk-202 (比較例)	A,C	—
Bk-203 (比較例)	B,C	—
Bk-204 (比較例)	B,BS-1	—
Bk-205 (比較例)	BL-2,BS-1	—
Bk-206 (本発明)	BL-1,BL-2,BS-1	3/1
Bk-207 (本発明)	BL-1,BL-2,BS-1	1/1
Bk-208 (本発明)	BL-1,BL-2,BS-1	1/3
Bk-209 (本発明)	BL-1,BL-2,BS-2	1/2
Bk-210 (本発明)	BL-1,BL-2,BS-2	1/1

これらのインクを実施例1と同様にEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

得られた結果を表6に示す。

(表 6)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性
PM-950C(Bk) (参考例)	B	B	B	C
Bk-301(本発明)	B	A	A	A
Bk-302(比較例)	B	C	B	C
Bk-303(比較例)	B	C	B	C
Bk-304(比較例)	B	C	A	C
Bk-305(比較例)	B	A	A	A
Bk-306(本発明)	A	A	A	A
Bk-307(本発明)	A	A	A	A
Bk-308(本発明)	A	A	A	A
Bk-310(本発明)	A	A	A	A
Bk-310(本発明)	A	A	A	A

表 6 の結果から、本発明のインク (Bk-301, Bk-306~Bk-310) を使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性とが両立している点で比較例に対して勝っていること、とくに本発明例の中でも長波吸収側の染料を 2 種併用したインク (Bk-306~Bk-310) が吐出安定性が顕著に向上して優れていることがわかった。また、視覚評価による画像の画質評価では、本発明の系では黒の画像の締まりに変動がなく、良好な状態を保っていた。

(実施例 4)

実施例 2 における Bk-201 と同じ組成のインクを同じ調製方法で調製し、これをブラックインク液 Bk-401 とした。

ブラックインク Bk-401 の染料を先行実施例で使用した BL-1, BS-1, A, B, C の各染料に変更して、下記表 7 のブラックインクを作製した。

(表7)

No.	ブラック染料	溶剤
PM-950C(Bk)(参考例)	—	—
Bk-401 (本発明)	BL-1,BS-1	DEG 100g/l,PRD 35g/l
Bk-402 (比較例)	A,C	DEG 100g/l,PRD 35g/l
Bk-403 (比較例)	B,C	DEG 100g/l,PRD 35g/l
Bk-404 (比較例)	B,BS-1	DEG 100g/l,PRD 35g/l
Bk-405 (本発明)	BL-1,BS-1	TEG 100g/l,PRD 35g/l
Bk-406 (本発明)	BL-1,BS-1	DEG 100g/l,DMF 35g/l
Bk-407 (本発明)	BL-1,BS-1	PFG 135g/l
Bk-408 (本発明)	BL-1,BS-1	2-メチルピロリドン 135g/l
Bk-409 (本発明)	BL-1,BS-1	1-メチルピロリドン 135g/l
Bk-410 (本発明)	BL-1,BS-1	1-エチルピロリドン 135g/l

TEG: トリエチレングリコール DMF: N,N-ジメチルホルムアミド
(いずれも沸点150°C以上)

BK-107~110の溶剤欄で使用している溶剤の沸点は150°C以下

PFG: プロピレングリコールモノプロピルエーテル

また、Bk-401には高沸点溶媒が4種類使用されているが、このうちジエチレングリコール(DEG)、2-ピロリドン(PRD)を変更したインク Bk-405~410もそれぞれ作製した。

また、インクの参考タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

また、高温条件下での画像のにじみについては、ブラックの3cm×3cmの正方形パターンが4つそれぞれ1mmの白地隙間を形成するように「田」の字型に並んだ印字パターンを作製し、この画像サンプルを25°C90%RHの条件下、10日間保存後に白地隙間における黒染料のにじみを観察し、印字直後に対する白地の濃度(Dvis)増加を測定した。

濃度上昇値が0.01以下の場合をA、0.01~0.05の場合をB、0.05以上の場合をCとした。

得られた結果を表 8 に示す。

(表 8)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性	にじみ
PM-950C(Bk) (参考例)	A	B	B	C	B
Bk-401(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-402(比較例)	B	C	B	C	B
Bk-403(比較例)	B	C	B	C	B
Bk-404(比較例)	B	B	A	B	B
Bk-405(本発明)	B	A	A	A	C
Bk-406(本発明)	B	A	A	A	C
Bk-407(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-408(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-409(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-410(本発明)	A	A	A	A	A

表 8 の結果から、本発明のインク (Bk-401, Bk-405~Bk-410) を使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性とが両立している点で比較例に対して勝っていること、とくに本発明例の中でも低沸点溶剤を含有させたインク (Bk-405~Bk-410) が吐出安定性が顕著に向上して優れていること及び滲みが低減されていることがわかった。また、視覚評価による画像の画質評価では、本発明の系では黒の画像の締まりに変動がなく、良好な状態を保っていた。

また、黒画像を比較した場合、長波側ブラック染料 (B) を使用した系 (Bk-103 および Bk-104) では、褪色後に画像のカラーバランスが大きく劣っていることが認められた。

さらにパターン画像を、ステータス A フィルター組みこみ X-rite 310 TR 濃度測定機を用いて C (シアン)、M (マゼンタ) 及び Y (イエロー) の 3 色の反射濃度 (D_R , D_G , D_B) も同時に測定して求めた強制褪色速度定数 (k

R , k_G , k_B)では、本発明のブラックインクを使用した系では、最大値と最小値の比(R)がすべて1.05以下であった。これに対し、 $Bk-402\sim4$ では比(R)がすべて1.25以上であり、黒画像の褪色バランスが大きく崩れていたことがわかった。

この事実からも、本発明の効果は明らかである。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙とキャノン社製PR101にそれぞれ変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

(実施例5)

実施例1における $Bk-101$ の調製と同様の操作によって下記処方のブラックインク $Bk-501$ を調製した。

〔ブラックインク $Bk-501$ 処方〕

(固形分)

本発明のブラック染料(L:長波側) ($BL-1$)	75g/1
(λ_{max} :589nm、 $W_{\lambda,1/1}$:125nm)	
本発明のブラック染料(S:短波側) ($BS-1$)	30g/1
(λ_{max} :462nm)	
プロキセル(2-ヘキシルイソリザリソリン-3-オン)	5g/1
尿素	10g/1
ベンゾトリアゾール	3g/1

(液体成分)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル(DGB)	120g/1
グリセリン(GR)	125g/1
ジエチレングリコール(DEG)	100g/1
2-ピロリドン(PRD)	35g/1
水酸化リチウム	4g/1
サーフィノールSTG(SW)	10g/1

このブラックインク $Bk-501$ に対して、表9記載のように前記の長波側ブラック染料(A)及び(B)と、短波側ブラック染料 $BS-1$ (C)を用い、ブラックインク $Bk-502\sim504$ を作製した。

また、インクの参考タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

(表 9)

No.	ブラック染料	溶剤
PM-950C(Bk)(参考例)	—	—
Bk-501 (本発明)	BL-1,BS-1	2-ピロリドン 35g/l
Bk-502 (比較例)	A,C	2-ピロリドン 35g/l
Bk-503 (比較例)	B,C	2-ピロリドン 35g/l
Bk-504 (比較例)	B,BS-1	2-ピロリドン 35g/l
Bk-505 (本発明)	BL-1,BS-1	N,N-ジメチルアセトアミド 35g/l
Bk-506 (本発明)	BL-1,BS-1	1,3-ジメチルイミダゾリウム 35g/l
Bk-507 (本発明)	BL-1,BS-1	トリエチルグリコール 35g/l
Bk-508 (本発明)	BL-1,BS-1	エチルグリコール 35g/l
Bk-509 (本発明)	BL-1,BS-1	2-メトキシエチルグリコール 35g/l
Bk-510 (本発明)	BL-1,BS-1	1-メトキシエチルグリコール 35g/l

また、Bk-501には高沸点溶媒が4種類使用されているが、このうち2-ピロリドンを変更した表9のインク Bk-505~510もそれぞれ作製した。

また、インクの参考タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのブラックインクカートリッジを使用した。

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

得られた結果を表10に示す。

(表10)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₃ 堅牢性	にじみ
PM-950C(Bk) (参考例)	A	B	B	C	B
Bk-501(本発明)	A	A	A	A	B
Bk-502(比較例)	C	C	B	C	B
Bk-503(比較例)	C	C	B	C	B
Bk-504(比較例)	C	A	A	A	B
Bk-505(本発明)	C	A	A	A	C
Bk-506(本発明)	C	A	A	A	C
Bk-507(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-508(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-509(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-510(本発明)	A	A	A	A	A

表10の結果から、本発明のインク(Bk-501, Bk-505~Bk-510)を使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性が両立している点で比較例に対して勝っていること、とくに本発明例の中でも酸素以外のヘトロ原子を含む溶剤を含有しないインク(Bk-507~Bk-510)が滲みが顕著に低減されている上に吐出安定性も向上していることがわかった。また、視覚評価による画像の画質評価では、本発明の系では黒の画像の締まりに変動がなく、良好な状態を保っていた。

また、黒画像を比較した場合、長波側ブラック染料(B)を使用した系(Bk-503およびBk-504)では、褪色後に画像のカラーバランスが大きく劣っていることが認められた。

さらにパターン画像のC(シアン)、M(マゼンタ)及びY(イエロー)の3色の反射濃度(D_R , D_G , D_B)から求めた強制褪色速度定数(k_R , k_G , k_B)の最大値と最小値の比(R)は、本発明のブラックインクを使用した系では、すべて1.05以下であった。これに対し、Bk-502~4では比(R)がす

べて1.25以上であり、黒画像の褪色バランスが大きく崩れていたことがわかった。

この事実からも、本発明の効果は明らかである。

尚、本発明において使用する受像紙をEPSON社製PM写真用紙及びキャノン社製PR101にそれぞれ変更した場合でも、いずれも上記結果と同様の効果が見られた。

(実施例6)

実施例1におけるBk-101と同じ組成のインクを同じ調製方法で調製し、これをブラックインク液 Bk-601とした。

実施例1で用いたブラック染料(L:BL-1, S:BS-1)と、比較染料(A)、(B)、(C)と、さらに本発明に好ましい酸化電位と分光吸収特性をもつブラック染料(L:BL-2, S:BS-2)とを使用し、さらに一般式(A)の化合物をも組み合わせて、下記表11のブラックインクBk-602～Bk-610を作製した。

(表 11)

No.	ブラック染料	添加剤
PM-950C(Bk) (参考例)	—	—
Bk-601(本発明)	BL-1,BS-1	尿素 10g/l
Bk-602(比較例)	A,C	尿素 10g/l
Bk-603(比較例)	B,C	尿素 10g/l
Bk-604(比較例)	B,BS-1	尿素 10g/l
Bk-605(本発明)	BL-1,BS-1	尿素 50g/l
Bk-106(本発明)	BL-1,BS-1	尿素 50g/l*
Bk-107(本発明)	BL-1,BS-1	スルホニルウレア 10g/l
Bk-108(本発明)	BL-1,BS-1	エチレン尿素 10g/l
Bk-109(本発明)	BL-2,BS-1	ヘキサメチルホスホトリアミド 10g/l
Bk-110(本発明)	BL-1,BS-2	1,2-ジヒドロキシエチル尿素 10g/l

これらのインクをエプソン社製インクジェットプリンターPM-950Cのブラックインクのカートリッジに装填し、その他のカラーインクはPM-950Cのインクを用いて、グレーの画像パターンと文字のパターンが組み込まれた画像を印字させた。ここには、JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字したものも含まれている。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調及び画質を目視評価した。受像シートは富士写真フィルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。なお、インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」は、白色無機顔料を含有する受像層を支持体上に有する記録紙である。

また、実施例4に記述した方法で、画像の色しみについても評価を行った。得られた結果を表12に示す。

(表 12)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O ₂ 堅牢性	にじみ
PM-950C(Bk) (参考例)	A	B	B	C	C
Bk-601(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-602(比較例)	B	C	B	C	B
Bk-603(比較例)	B	C	B	C	B
Bk-604(比較例)	B	A	A	A	B
Bk-605(本発明)	A	A	A	A	B
Bk-606(本発明)	A	A	A	A	B
Bk-607(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-608(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-609(本発明)	A	A	A	A	A
Bk-610(本発明)	A	A	A	A	A

表 12 の結果は、実施例 1 の試験結果とよく整合しており、本発明のインク (Bk-601, Bk-605~Bk-610) を使用した系では、吐出安定性および光、熱、オゾン酸化耐性のすべての堅牢性とが両立している点で比較例 (Bk-602~Bk-604) に対して勝っているが、なかでも一般指揮 (A) の化合物を 1 質量% 以下の量で含んでいる Bk-607~610 は、滲みが顕著に低減されている点で特に好ましい。

また、視覚評価による画像の画質評価では、本発明の系では黒の画像の締まりに変動がなく、良好な状態を保っていた。

産業上の利用可能性

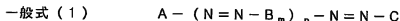
水溶液中の吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm で、その規格化した半値幅が 100nm 以上の染料を含有する本発明の水性インクは、吐出安定性と光、熱及び酸化に対する堅牢性が両立して共に優れている。また、インクが含有する染料、とくに上記分光特性の染料、が酸化電位 1.0 V vs SCE 以上の染料であるときに、2) 褪色速度定数が $5.0 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ 以下のとき、3) 3 色の褪色速度定数の最大値/最小値比が 1.2 以下であるとき、4) 上記染料が一般式 (1) で表される染料であるとき、4) 一般式 (A) の化合物を含有すると

き、5) 高沸点水混和性溶剤を含有するとき、6) とくに沸点が 100℃以上の水混和性有機溶媒の 20 質量%以上と一般式 (A) の化合物の含有量が 2 質量%以下とを含有するとき、及び 7) さらに高沸点水混和性溶剤と低沸点水混和性溶剤とを含有するとき、には吐出安定性、耐候性がさらに向上して発明の高かが高められる。上記本発明のインクジェット記録用インクは、視覚評価でもニュートラルグレーの階調のしまりの良好な画質が得られるインクである。

請求の範囲

1. 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。
2. 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクであって、該インクに含まれる少なくとも1つの染料の酸化電位が、1.0V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット用ブラックインク。
3. 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上であって、かつ酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解または分散してなるインクことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のインクジェット用ブラックインク。
4. JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、印字面の視覚反射濃度(D_{v48})が0.90～1.10の箇所を選択して、その濃度を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、視覚反射濃度(D_{v48})が初期濃度値の80%となるまでの反射濃度・時間関係に一次化学反応則を適用して求めた強制褪色速度定数(k_{v48})が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。
5. JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、これをステータスAフィルター光により測定したC, M, Y3色の反射濃度(D_R, D_G, D_B)が0.90～1.10の箇所を選択して、その濃度を初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度(D_R, D_G, D_B)が初期濃度値の80%となるまでの反射濃度・時間関係に一次化学反応則を適用して求めた3つの強制褪色速度定数(k_R, k_G, k_B)の最大値と最小値の比(R)が1.2以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。
6. 水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上

である染料が、下記一般式(1)で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。



式中、A、BおよびCはそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m、nは0又は1以上の整数である。

7. 一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

一般式(A)



一般式(I)において、Xは $-N(Q_1)-Q_1$ で表される基を表す。Zは $-N(Q_1)-Q_1$ で表される基もしくは $-O-Q_3$ で表される基を表す。Yは、 $-W-(G)_k-(H)_n$ で表される基を表す。ここでWおよび/またはHは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(Q_4)-$ で表される基を表す。Gは2価の連結基を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ は、水素原子、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヘテロアリールアミノ基のいずれかを表す。XとZは互いに結合して環を形成しても良い。K、nはそれぞれ0または1を表す。

8. 染料の λ_{max} が350nmから500nmにある染料をさらに少なくとも1種含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

9. 染料の λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種が一般式(1)で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のインクジェット用ブラックインク。

10. λ_{max} が500nmから700nmにある染料の少なくとも1種と、 λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種とを含有するインクであって、上記いずれの染料も酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴であり、かつ一般式(1)で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のインクジェット用ブラックインク。

11. λ_{max} が500nmから700nmにある染料の少なくとも1種と、 λ_{max} が350nmから500nmにある染料の少なくとも1種とを含有するインクであって、

上記いずれの染料も請求の範囲第5項で定めた強制褪色速度定数(k_{vis})が 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であり、かつ一般式(1)で表される染料であることを特徴とする請求の範囲第9項又は第10項に記載のインクジェット用ブラックインク。

12. 酸素原子以外のヘテロ原子を含まない少なくとも一種の有機溶剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

13. λ_{max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上である染料を少なくとも2種水性媒体中に溶解および／または分散してなる請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

14. 沸点が150℃以上の水溶性有機溶剤を使用することを特徴とする請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

15. 該インクに使用する有機溶剤として、沸点150℃以上の有機溶剤の少なくとも1種と、沸点150℃以下の有機溶剤の少なくとも1種を使用することを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載のインクジェット記録用ブラックインク。

16. 沸点が100℃以上の水混和性有機溶媒をインクの全量の20質量%以上と、一般式(A)で表される化合物をインクの全量の0.02～2質量%含有していることを特徴とする請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載のインクジェット用ブラックインク。

17. 請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

18. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求の範囲第1項～第16項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクからなることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のインクジェット記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-167529 A (Konica Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; examples (Family: none)	1-18
A	EP 597672 A2 (SEIKO EPSON CORP.), 18 May, 1994 (18.05.94), Claims; examples & JP 7-97541 A	1-18
A	JP 2-233782 A (Canon Inc.), 17 September, 1990 (17.09.90), Claims; examples (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" means document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2003 (19.09.03)Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

[Subject of search with respect to claims 1-18]

"Dyes whose λ_{\max} of absorption spectrum in an aqueous solution is in the range of 500 to 700 nm and whose half-value width in an absorption spectrum of dilute solution normalized to an absorbance of 1.0 is 100 nm or greater" supported by the description are only black dyes BL-1 and BL-2. With respect to other dyes, there is no particular disclosure and no support.

Consequently, inkjet recording black inks containing dyes other than the black dyes BL-1 and BL-2 concretely disclosed in the description cannot be recognized as being satisfactorily supported by the description, and hence any meaningful international search therefor cannot be conducted.

The international search covers only inkjet black recording inks containing dyes whose backbone structure is shown below among the "dyes whose λ_{\max} of absorption spectrum in an aqueous solution is in the range of 500 to 700 nm and whose half-value width in an absorption spectrum of dilute solution normalized to an absorbance of 1.0 is 100 nm or greater":

(a)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-167529 A (コニカ株式会社) 2002.06.11, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリー無し)	1-18
A	EP 597672 A2 (SEIKO EPSON CORP ORATION) 1994.05.18, Claims, Examples & J P 7-97541 A	1-18
A	J P 2-233782 A (キャノン株式会社) 1990.09.17, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリー無し)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとつて自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4V

3133

電話番号

03-3581-1101 内線 3483

【請求の範囲 1-18 の調査対象について】

「水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上である染料」として、明細書で具体的に裏付けられているのは、ブラック染料 BL-1 と BL-2 のみであって、その他の染料については具体的に開示されておらず、何ら裏付けされているものでもない。

したがって、具体的に開示されている BL-1 と BL-2 以外を用いたインクジェット用ブラックインクについては、明細書により十分に裏付けされているものとは認められず、有意義な国際調査をすることができない。

国際調査では、「水溶液中における吸収スペクトルの λ_{\max} が 500nm から 700nm にあり、吸光度 1.0 に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が 100nm 以上である染料」のうち、下記の基本骨格を有する染料を用いたインクジェット用ブラックインクを調査してある。

